# Über
# Benzylidencampholsäure

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

**August Sulger**

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1923.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Rupe und Dr. F. Fichter.

*Basel*, 24. April 1923.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Prof. Dr. **A. Buxtorf**
Dekan.

DEM ANDENKEN
MEINES LIEBEN VATERS GEWIDMET

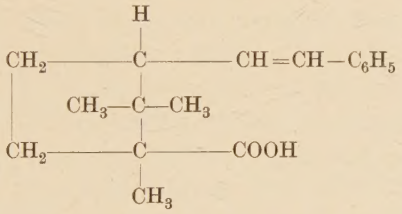
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548816_0167

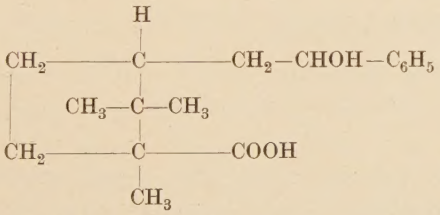
# Theoretischer Teil.

## I. Ausgangsmaterial.

Die Angaben von *A. Haller* und *J. Minguin*[1]), nach welchen Benzylidencampher (oder Benzalcampher; in neuerer Zeit wird die Bezeichnung Benzal derjenigen von Benzyliden vorgezogen) mit Eisessig-Bromwasserstoff im Autoklaven auf 100° erhitzt Rechtsbenzylidencampholsäure



und Rechtsphenyloxyhomocampholsäure



liefert, sind im hiesigen organischen Laboratorium von *A. Blechschmidt*[2]) einer eingehenden Prüfung unterworfen worden.

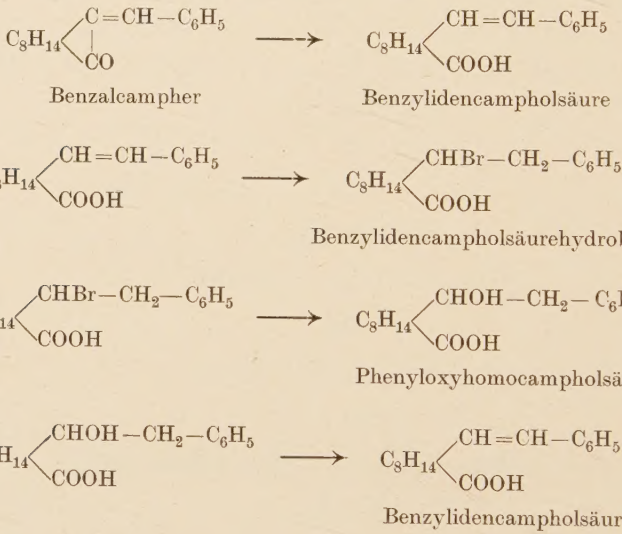
Er hat in seiner Arbeit nachgewiesen, dass „die Benzylidencampholsäure von *Haller* und *Minguin* zum grössten Teil aus Phenyloxyhomocampholsäure neben etwas harzigen Massen und

[1]) C. 1900 (2) 96.

[2]) *A. Blechschmidt*, Basel, Diss. 1917.

einer kleinen Menge einer Säure, welche jedenfalls keine Benzylidencampholsäure ist, bestand" und dass deren „gefundene optische Drehungen vollkommen unmöglich und wertlos sind." *Haller* und *Minguin* haben die Benzylidencampholsäure nie in Händen gehabt und gekannt.

Nach *Blechschmidt's* Ansicht wird der Benzalcampher durch Erhitzen mit Eisessig-Bromwasserstoff und wässrigem Bromwasserstoff auf 100° zunächst zu Benzylidencampholsäure aufgespalten, und dann unter Bildung des Benzylidencampholsäurehydrobromides Bromwasserstoff angelagert. Hierauf wird Brom durch die Hydroxylgruppe ersetzt, und es entsteht die Phenyloxyhomocampholsäure, welche durch Wasserabspaltung in die Benzylidencampholsäure übergeht:




Es ist ihm gelungen, als Konstitutionsbeweis für „seine" Benzylidencampholsäure, deren quantitative Oxydation in Camphersäure und Benzaldehyd durchzuführen. Auch sind die optischen Eigenschaften von ihm genau untersucht und in einer, gegenüber der „ursprünglichen", etwas „veränderten" Tabelle zusammengestellt worden. —

Benzalcampher, der als Hauptausgangsmaterial zu vorliegender Arbeit diente, entsteht durch Kondensation von Natriumcampher mit Benzaldehyd. Nach dieser, im Jahre 1891 von

*A. Haller*[1]) erstmals ausgeführten Methode, die durch *A. Blechschmidt*[2]) in praktischer Hinsicht verbessert werden konnte, wurde er hier dargestellt. Durch Kondensation von Borneolnatrium und Benzaldehyd resultieren, neben Benzalcampher, nach *Haller*[3]) noch ölige Produkte, die die Ausbeute natürlich stark beeinträchtigen und so eine Darstellung in diesem Sinne als unratsam erscheinen lassen. Ebenfalls kann einer Methode aus Campher und Natriumamid, die im Experimentellen Teil ausführlich beschrieben ist, kein Vorteil gegeben werden, da sie keine wesentlich bessere Ausbeute liefert und durch das jeweils frisch darzustellende Natriumamid umständlicher ist.

Das grosse Verdienst, die Benzylidencampholsäure verhältnismässig bequem zugänglich gemacht zu haben, fällt *A. Blechschmidt*[4]) zu. Ich habe mich bei der Darstellung dieser Säure genau an die *Blechschmidt'sche* Vorschrift gehalten und sie in jeder Beziehung bestätigt gefunden. Auch ist meines Erachtens an seiner Ansicht der theoretischen Auslegung des Bromierungsvorganges unbedingt festzuhalten.

Da der Säure sonst noch keine weitere Beachtung geschenkt wurde, mag hier erwähnt sein, dass sie auch in physiologisch-chemischer Hinsicht interessant zu sein scheint. Beim Herausschmelzen des Destillationsproduktes erzeugten nämlich eingeatmete Dämpfe leicht Kopfschmerzen, manchmal sogar auch Magenreize. Ob diese Erscheinung individuellen oder allgemein gültigen Charakter hat, bleibe vorläufig dahingestellt.

## II. Versuche mit Benzylidencampholsäure.

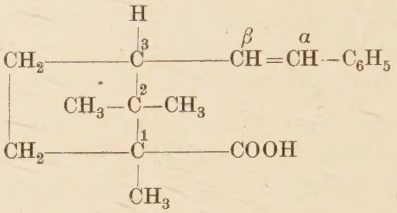
Die Versuche mit Benzylidencampholsäure sind, der Übersicht wegen in 4 grössere Abschnitte eingeteilt:

A. Partialsynthese von Benzalcampher.
B. Über $\alpha$-Brombenzylcampholsäure.
C. Darstellung und Reaktionen des $\delta$-Lactons der $\alpha$-Brom-$\alpha$-Phenyl-$\beta$-oxy-camphan-1-carbonsäure.
D. Darstellung und Reaktionen des $\gamma$-Lactons der $\alpha$-Brom-$\alpha$-Phenyl-3-oxy-camphan-1-carbonsäure.

---

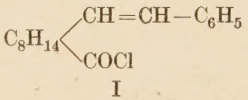
[1]) B. **24**, RI, 732 (1891).
[2]) Diss. Basel, **1917**, S. 46.
[3]) C. **1900**, I, 813.
[4]) l. c.

Die Benzylidencampholsäure als Typ veranschaulicht die im folgenden angewandte Nomenklatur:

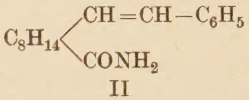


*A. Partialsynthese von Benzalcampher.*

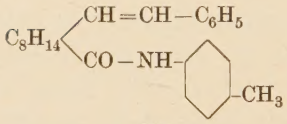
Es war ein Ziel dieser Arbeit aus dem Chlorid der Benzylidencampholsäure (I) das Säureamid (II) und das p-Toluidinderivat (III), und aus ersterem durch die *Hofmann'sche* Reaktion das Amin (IV) darzustellen.



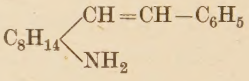
I



II



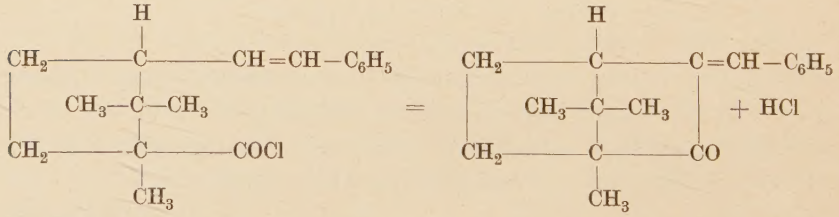
III



IV

Es konnte aber nicht verwirklicht werden, da beim Säurechlorid eine ausgesprochen starke Neigung zu Ringschluss vorhanden ist, die eine jede andere Bildung verunmöglicht[1]).

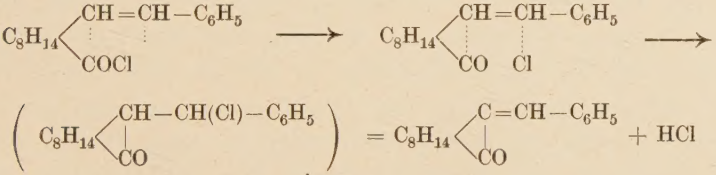
Beim Destillieren, beim Umkrystallisieren, ja selbst beim blossen Stehen des Säurechlorids mit wenig überschüssigem Thionylchlorid entstand immer wieder unter Abspaltung von Salzsäure Benzalcampher:



[1]) Es hat sich nachträglich herausgestellt, dass die beiden, von *A. Blechschmidt* (Diss. S. 66) aus Benzylidencampholsäurechlorid und Methyl- resp. Äthylalkohol erhaltenen, und als Methyl- resp. Äthylester beschriebenen Verbindungen keine Ester, sondern ebenfalls Benzalcampher waren.

Die grossen, typischen, rhombischen Krystallplatten vom Smp. 97° und die wundervolle Art der Krystallisation waren allein schon ein Beweis, der durch die Analyse nur noch bestätigt werden konnte.

Massgebend für den Ringschluss bei dieser Synthese ist die Doppelbindung. Die Erfahrung lehrt, dass bei einer Doppelbindung mit benachbarten Wasserstoffatomen, die Wasserstoffatome an Beweglichkeit gewinnen, d. h. dass sie allgemein reaktionsfähiger werden[1]). „Die auflockernde Wirkung erstreckt sich ganz vorwiegend auf dasjenige Wasserstoffatom, welches seiner Natur nach an sich das Beweglichere ist und die Doppelbindung verausgabt gewissermassen ihre Aussenwirkung an dieses Wasserstoffatom, so dass für das zweite nur noch wenig übrig bleibt[2]). Dieser Satz *Thiele's* trifft auch hier zu. Beim vorliegenden Versuch wird das eine der Wasserstoffatome der Doppelbindung, und zwar dasjenige, das zur Ringschlussbildung das Nächststehende ist, besonders stark gelockert und kann sich, sobald das verwandschaftliche Chlor in seine Nähe kommt, nicht mehr halten. Es vereinigt sich mit dem Chlor unter Abspaltung, und veranlasst so die Ringbildung. Wahrscheinlich ist intermediär eine Anlagerung von Cl und der CO-Gruppe an die Partialvalenzen anzunehmen; dann aber wird, wegen der Beweglichkeit des einen Wasserstoffatoms nicht mehr die ganze Affinität beansprucht, sondern sofort HCl abgespalten unter Bildung von Benzalcampher.



Ohne Doppelbindung wird kein Ringschluss eingegangen. Dies ist durch einen Parallelversuch bei der gesättigten Säure, der Benzylcampholsäure bewiesen worden (siehe Schluss dieses Kapitels).

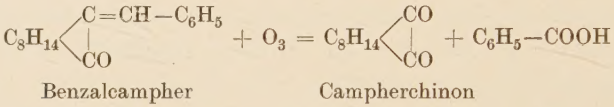
Dieser theoretisch äusserst interessanten partiellen Synthese von Benzalcampher könnte dadurch eine gewisse Bedeutung

---

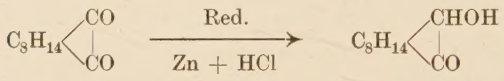
[1]) *Nef*, A. **298**, 218.

[2]) *Thiele*, A. **306**, 114, 116.

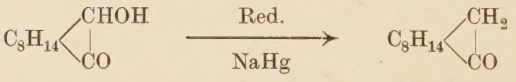
zukommen, dass sie sich ausbauen liesse zu einer neuen Campher-synthese. Der Verlauf wäre folgendermassen gedacht: Durch Ozonisation wird Benzalcampher aufgespalten zu Benzoesäure und Campherchinon; eine Operation, die vermutlich glatt auszuführen ist, hat doch *M. Iselin*[1]) schon Benzylmethylencampher durch Oxydation mit Ozon zu Phenylessigsäure und Campherchinon aufgespalten. Campherchinon lässt sich durch Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure nach *O. Manasse*[2]) in Oxycampher überführen, und es gelingt nach Angaben desselben Verfassers leicht, aus Oxycampher durch Reduktion mit Natriumamalgam Campher zu erhalten[3]).




Benzalcampher Campherchinon




Oxycampher

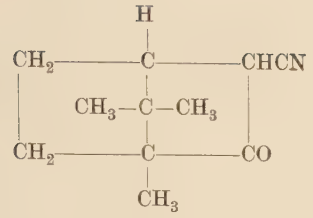



Campher

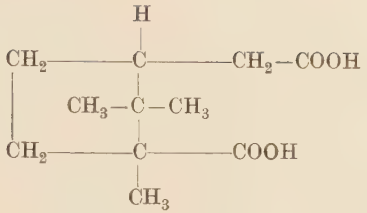
Die Partialsynthese von Benzalcampher steht im Campher-gebiete in ihrer Art einzig da. Ein ähnlicher Fall einer partiellen Synthese durch Ringschluss tritt, so viel bis jetzt bekannt, nur noch bei der Darstellung von Campher aus Cyancampher auf. *J. Bredt* und *M. von Rosenberg*[4]) setzten den nach *Bishop*, *Claisen* und *Sinclair*[5]) aus Oxymethylencampher dargestellten Cyan-campher durch Verseifung mit Kalilauge in Homocamphersäure um. Beim Destillieren des Calciumsalzes dieser Säure im Verbrennungsofen unter Überleiten von Kohlensäure erhielten sie in einer Ausbeute von 70% der Theorie Campher:

---

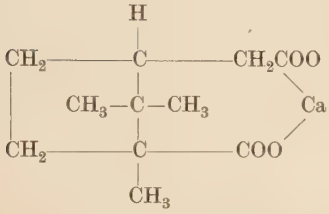
[1]) Diss. Basel, **1916**, S. 57.
[2]) B. **30**, I, 659.
[3]) *O. Manasse*, B. **35**, III, 3820.
[4]) A. **289**, 1.
[5]) A. **281**, 349.



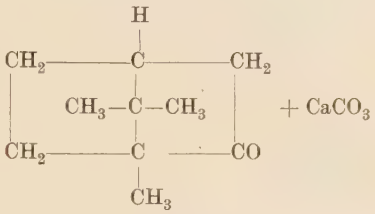
Cyancampher



Homocamphersäure



Ca-Salz der Homocamphersäure



Campher

*A. Haller*[1]) hat schon im Jahre 1879 konstatiert, dass beim Erhitzen des Bleisalzes der von ihm erstmals dargestellten und beschriebenen Hydroxycamphocarbonsäure (Homocamphersäure) Geruch nach Campher auftrete. Er hat diesen Vorgang jedoch nicht mehr genauer studiert und auch eine Identität mit natürlichem Campher nicht mehr festgestellt. Doch kommt ihm vielleicht trotzdem die Ehre zu als Erster Campher partialsynthetisch hergestellt zu haben.

Im Zusammenhang damit interessierte zu erfahren, ob — was an anderer Stelle schon kurz angedeutet wurde — aus dem Chlorid der hydrierten Benzylidencampholsäure, der Benzylcampholsäure beim Destillieren Benzylcampher[2]) entstünde:

Chlorid der Benzylcampholsäure — Benzylcampher

Diese Synthese gelang nicht; sie konnte und durfte auch nicht gelingen nach der theoretischen Begründung der Synthese des Benzalcamphers. Die Doppelbindung fehlt; ein „Lockern" der Wasserstoffatome tritt daher naturgemäss nicht ein, und Chlor kann sich auch nicht mit einem Wasserstoffatom der Doppel-

[1]) Thèses présentées à la faculté des sciences de Paris.

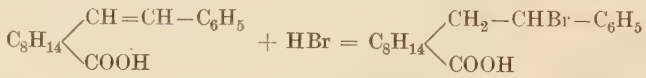
[2]) *Haller* und *Louvrier*, C. **1918**, II, 892; *Rupe* und *Akermann*, Helv. Ch. A. **1919**, II, 231.

bindung abspalten, um die Ringbildung zu veranlassen. Vor allem aber ist eine Anlagerung an die Doppelbindung unmöglich. So musste die Partialsynthese von Benzylcampher aus dem Chlorid der Benzylcampholsäure scheitern. Die Praxis hat der Theorie Recht gegeben.

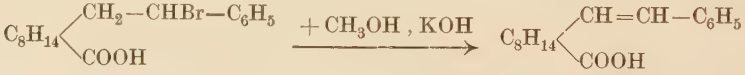
Der Beweis, dass bei der Partialsynthese des Benzalcamphers einzig die Doppelbindung die ausschlaggebende Rolle spielt, ist somit erbracht.

### *B. Über α-Brombenzylcampholsäure.*

Durch längere Einwirkung von gesättigtem Eisessig-Bromwasserstoff auf Benzylidencampholsäure entsteht α-Brombenzylcampholsäure,



und diese liefert durch Erhitzen mit methylalkoholischem Kali wiederum Benzylidencampholsäure.



So einfach der chemische Vorgang bei der Bildung der α-Brombenzylcampholsäure auch erscheint, so ist doch nicht ohne weiteres ersichtlich, wie sich Bromwasserstoff an die Doppelbindung anlagert. Steht das Bromatom in α oder in β-Stellung zum Phenylrest? *A. Blechschmidt*[1]), der diese Säure erstmals dargestellt, aber nicht mehr weiter untersucht hat, befürwortet die β-Stellung. Ich glaube jedoch einen Beweis erbracht zu haben, dass die α-Stellung angenommen werden muss. Durch Kochen mit methylalkoholischem Kali entsteht Benzylidencampholsäure. Benzylidencampholsäure kann aber nur aus Brombenzylcampholsäure mit zum Phenylrest α-ständigem Bromatom entstehen; bei einer Säure mit β-ständigem Bromatom würde durch Kochen mit methylalkoholischem Kali dieses Bromatom mit dem Wasserstoffatom der Carboxylgruppe abgespalten unter Bildung eines Lactons:

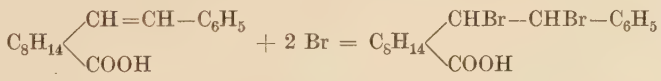
[1]) Diss. Basel, **1917**, S. 68.

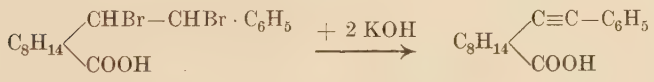
Dies ist eine logische Folgerung, die aus den Versuchen über die Darstellung des $\delta$-Lactons der $\alpha$-Brom-$\alpha$-Phenyl-$\beta$-oxy-camphan-1-carbonsäure und des $\gamma$-Lactons der $\alpha$-Brom-$\alpha$-Phenyl-3-oxy-camphan-1-carbonsäure unzweideutig hervorgeht[1]).

Weiter darf vielleicht auch noch als Grund gegen die Annahme eines zum Phenylrest $\beta$-ständigen Bromatoms die Tatsache angeführt werden, dass Halogen allgemein die Carboxylgruppe flieht. Bei Addition von Bromwasserstoff an eine $\alpha$-$\beta$-ungesättigte Säure geht Halogen regelmässig in die $\beta$-Stellung zur Carboxylgruppe. Es darf mit ziemlicher Sicherheit angenommen werden, dass dies „Fliehen" auch „bei grossen Entfernungen", wie $\delta$-$\varepsilon$-Stellungen zutrifft.

### *C. Darstellung und Reaktionen des δ-Lactons der α-Brom-α-Phenyl-β-oxy-camphan-1-carbonsäure.*

*A. Blechschmidt*[2]) hat durch Bromierung der Benzylidencampholsäure die Dibrombenzylcampholsäure dargestellt, und hoffte daraus durch Erhitzen mit methylalkoholischem Kali einen Körper mit dreifacher Bindung zu erhalten:





Dies gelang ihm jedoch nicht. Der Körper, den er aus der bromierten Säure erhielt, hatte den Smp. 139° und ergab durch die Analyse einen Bromgehalt von 29.6%. Er ist von ihm aber nicht mehr weiter untersucht und auch nicht mehr diskutiert worden. Nach diesem Körper wandte sich nun im vorliegenden Abschnitt das Hauptaugenmerk, denn es war ein weiteres Ziel meiner Arbeit, wenn irgend möglich zu einer dreifach ungesättigten, optisch aktiven Säure zu gelangen. Diese Aufgabe zu lösen gelang mir nicht; dafür eröffnete sich mir hier ein ganz anderes Arbeitsgebiet, nämlich das der gebromten Lactone.

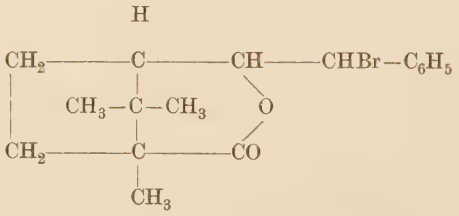
Um die Konstitution obigen Körpers aufzuklären, wurde zuerst die *Blechschmidt'sche* Darstellungsweise der Dibrombenzyl-

[1]) Siehe diese Diss., Abschnitte C und D.

[2]) Diss. Basel, **1917**, S. 66.

campholsäure genau nachgeprüft. Es konnte dabei eine bedeutend bessere Ausbeute erzielt werden. Sonst verlief die Reaktion gleich; Schmelzpunkt und Eigenschaften stimmten überein. Des ferneren konnte nachgewiesen werden, dass durch direkte Bromierung, d. h. durch Überstreifen von Bromdämpfen über fein pulverisierte Benzylidencampholsäure im Exsiccator genau dieselbe Säure entsteht, falls Mengenverhältnis und Zeitdauer richtig innegehalten werden (vgl. experimenteller Teil).

Abspaltungsversuche dieser doppelt gebromten Säure mit Chinolin und Anilin misslangen. Durch methylalkoholisches Kali hingegen, sowie durch Natriumalkoholat resultierte der bereits erwähnte bromhaltige Körper vom Smp. 139°. Auch bei dessen Darstellung wurde genau nach der Vorschrift *Blechschmidt's* verfahren; Schmelzpunkt und Eigenschaften stimmten auch hier überein; nicht überein stimmte dagegen die Analyse. Nach meinen Resultaten für Brom, denen sich noch Kohlenwasserstoffbestimmungen beigesellten und nach der Kaliumpermanganatprobe kann nur ein gesättigtes Monobromid vorliegen und zwar in Form eines Lactons. Ich nehme ein $\delta$-Lacton an und bezeichne den Körper als $\delta$-Lacton der $\alpha$-Phenyl-$\alpha$-Brom-$\beta$-oxy-camphan-1-carbonsäure.



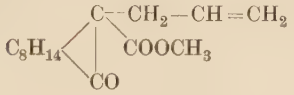
Während das, dem Phenylrest nächstliegende, $\alpha$-ständige Bromatom festhält, spaltet sich das $\beta$-ständige Bromatom mit dem Wasserstoffatom der Carboxylgruppe als Bromwasserstoff ab unter Ringbildung:

Eine dreifache Bindung wird natürlich dadurch ausgeschlossen. Ähnlich der Partialsynthese des Benzalcamphers (siehe Abschnitt A) tritt auch hier wieder die grosse Neigung dieser Körper zutage, bei gegebenen Verhältnissen in $\delta$-Stellung Ringschluss einzugehen.

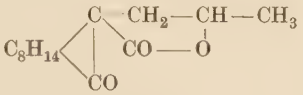
Die Frage nach den durch *Blechschmidt* ermittelten 29,6% Brom, die sich unwillkürlich aufdrängt, kann dahin beantwortet werden, dass bei ihm sehr wahrscheinlich ein nicht ganz reines Analysenprodukt den Ausschlag gegeben hat. Denn Spuren von Verunreinigungen, vorwiegend überschüssiges Brom, können das Resultat stark beeinträchtigen[1]). Eine mögliche chemische Strukturkombination auf seinen Bromgehalt ist nicht zu erbringen. Eine methoxy-Verbindung ergäbe 25,8% Brom; würde sich Kohlensäure und Bromwasserstoff abspalten, enthielte der Körper 27,4%; ein bimolekularer Körper fiele schon des niederen Schmelzpunktes wegen ausser Betracht und würde auch keine 29% Brom ergeben; am nächsten käme ein Körper, bei dem die Phenylgruppe und Bromwasserstoff abgespalten wäre; dies ist aber nach den im Folgenden erwähnten Reaktionen ausgeschlossen.

Ich bleibe, wie bereits erwähnt, bei der Annahme der Bildung eines $\delta$-Lactons, und bemerke im Zusammenhang hier schon, dass auch ein isomeres $\gamma$-Lacton dieser Säure existiert, das ebenfalls aus Dibrombenzylcampholsäure entsteht (siehe Abschnitt D).

Die Lactonbildung scheint im Camphergebiete nicht so gar zur Seltenheit zu gehören, wie man leicht geneigt sein möchte anzunehmen. Erst kürzlich haben *A. Haller* und *Ramart-Lucas*[2]) beim Behandeln des Allylcamphocarbonsäuremethylesters (I) mit Schwefelsäure 2 stereoisomere Lactone (II) gefunden:



I



II

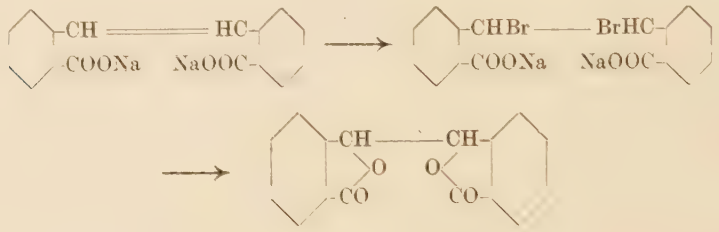
Einen beinahe analogen Fall, allerdings nicht auf diesem Gebiete, hat *E. Meyer*[3]) bei der Stilben -o-o'-dicarbonsäure herausgefunden. Auch er hoffte aus dem Dibromid dieser Säure zu einem dreifach ungesättigten Körper, der noch unbekannten Tolan -o-o'-dicarbonsäure zu gelangen,

und auch bei ihm scheiterte es an der grossen Neigung zu Ringbildung. Bei der Bromierung des Natriumsalzes dieser Säure

[1]) Vergl. *Hielt*, Nonodilacton aus Diallylmalonsäure; A. **216**, 67.

[2]) C. **1922**, III, 546. [3]) Diss. Basel, **1922**, S. 4.

spaltete sich aus dem intermediär entstandenen Dibromid spontan Natriumbromid ab, und er erhielt ein Dilacton, das Hydrodiphtalyl:



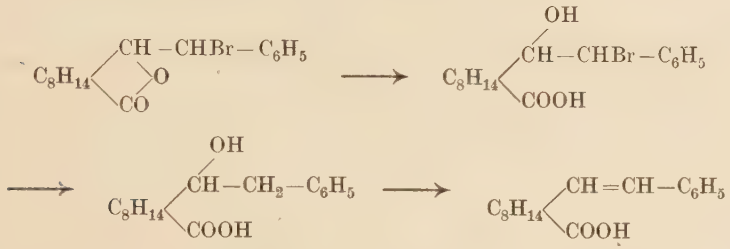

Durch Bromierung des Esters kam er auch nicht zum gewünschten Körper. —

Von Versuchen, die mit dem $\delta$-Lacton der $\alpha$-Brom-$\alpha$-Phenyl-$\beta$-oxy-camphan-1-carbonsäure angestellt wurden, sei an erster Stelle erwähnt, dass weitere Einwirkung von methylalkoholischem Kali keinen Einfluss mehr ausübt. Es muss dies betont werden, da hier ein Unterschied gegenüber dem Verhalten des isomeren $\gamma$-Lactons besteht.

Mit Natriumamalgam entsteht Benzylidencampholsäure. Diese Behauptung erscheint vielleicht auf den ersten Blick als beinahe paradox. Wie kann durch Reduktion einer gesättigten Brom-Verbindung eine bromfreie Ungesättigte entstehen? Die Antwort liegt in der Tatsache, dass sich Benzylidencampholsäure mit Natriumamalgam nicht reduzieren lässt. *A. Blechschmidt*[1]) hat dies nachgewiesen; er sagt: „Von grossem Interesse war es auch, zu versuchen, ob diese Säure (gemeint ist Benzylidencampholsäure) an Stelle der doppelten Bindung Wasserstoff aufnehme; da die doppelte Bindung in $\delta$-$\varepsilon$-Stellung zur Carboxylgruppe sich befindet, so könnte man von vornherein erwarten, dass die Reduktion mit Natriumamalgam sehr schwierig, ja unmöglich sein werde. Tatsächlich gelang es uns auch nicht auf diese Weise die Säure zu hydrieren." Und deshalb blieb auch im vorliegenden Falle die Reduktion bei der ungesättigten Benzylidencampholsäure stehen und war nicht mehr fähig, die gesättigte Benzylcampholsäure zu liefern. Diese „eigenartige" Reduktion bildet so zugleich noch eine Bestätigung der *Blechschmidt*'schen Untersuchungen.

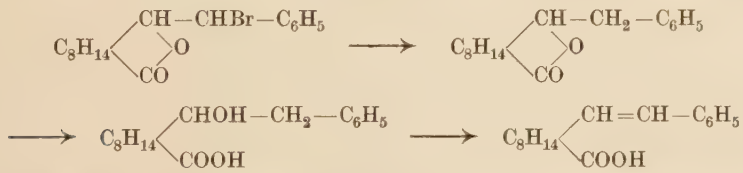
[1]) Diss. Basel, **1917**, S. 44.

Der Verlauf der Reaktion, die zu mannigfachen theoretischen Erörterungen Anlass gegeben hat, muss nach unserer Ansicht folgendermassen interpretiert werden: Das in alkalisch-alkoholischer Lösung sich befindliche Lacton wird vorerst zur Säure aufgespalten; dann wird durch Reduktion Brom durch Wasserstoff ersetzt und die entstandene Oxysäure geht durch Wasserabspaltung in die Benzylidencampholsäure über:



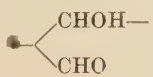
Diese Auffassung halten wir jetzt für die richtige, weil die Oxyhomocampholsäure leicht Wasser abspaltet; und zwar ist die Tendenz zur Lactonbildung viel geringer als die zur Bildung der ungesättigten Säure, da die Oxysäure selbst nicht in das Lacton übergeht.

Eine primär reduzierende Wirkung und eine erst sekundäre Aufspaltung zur Säure würde ebenfalls zur Oxyhomocampholsäure führen und käme der oben entwickelten Auffassung sehr nahe.



Dagegen dürfte eine Reduktion des Broms und gleichzeitig eine Reduktion der Lactongruppe zur Carboxylgruppe ausgeschlossen sein,

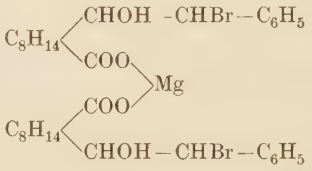
da Lactone durch Reduktion wohl eher Oxyaldehyde



liefern.

Die Schwierigkeiten bei der Reindarstellung aus dem Rohprodukt können mit verschiedenen Fällen aus anderen Gebieten verglichen werden. *Thiele* und *Mayr*[1]) erhielten aus Dibenzalpropionsäure ein gebromtes Lacton, das sich nur mit Zinkstaub und Eisessig reduzieren liess; andere Reduktionsmittel veranlassten Schmierenbildung und fielen daher ausser Betracht. Rein äusserlich ist denn auch, bei einem Versuch das Rohprodukt mit Permanganat zu reinigen, durch den Geruch nach Benzaldehyd die Vermutung zuerst aufgetreten, dass Benzylidencampholsäure vorläge. Benzaldehyd wurde isoliert, und als Benzoesäure nachgewiesen. —

Um einen Konstitutionsbeweis für das $\delta$-Lacton der $\alpha$-Brom-$\alpha$-Phenyl-$\beta$-oxy-camphan-1-carbonsäure zu haben, wurde das Magnesiumsalz

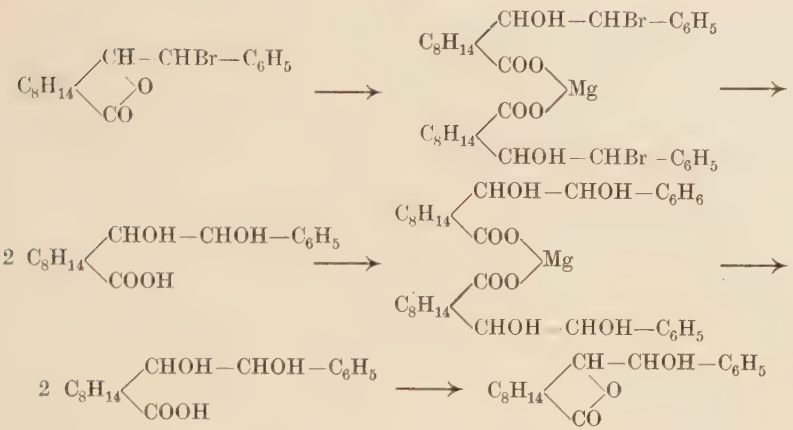


dargestellt und analysiert.

Dabei fiel auf, dass bei kurzem Kochen des Lactons mit Magnesiumoxyd und Wasser auf Wasserbadtemperatur wohl besagtes Magnesiumsalz mit den beiden Säureresten entsteht, dass aber sobald einige Stunden über freier Flamme erhitzt wird, ein Magnesiumsalz einer bromfreien Säure sich bildet, welches durch Mineralsäure das $\delta$-Lacton der $\alpha$-oxy-$\alpha$-Phenyl-$\beta$-oxy-camphan-1-carbonsäure liefert. Der Vorgang ist folgender: Bei langem Kochen mit Magnesiumoxyd spaltet sich aus dem intermediär entstehenden Magnesiumsalz der $\alpha$-Brom-$\alpha$-Phenyl-$\beta$-oxy-camphan-1-carbonsäure Magnesiumdibromid ab und durch Hydrolyse entsteht eine Di-oxysäure, die natürlich sofort in ihr Magnesiumsalz übergeht. Durch verdünnte Salzsäure wird dieses Magnesiumsalz, das isoliert und rein dargestellt wurde, vorerst zur Säure aufgespalten, kann aber, da diese Glycolsäure nicht wohl beständig ist, sich nicht halten und geht unter Ringbildung ins Lacton über:

---

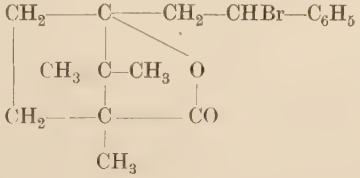
[1]) *Thiele* und *Mayr*, A. **306**, 176; und diese Diss., Abschnitt D, S. 20.



So ist nicht nur der Beweis für die Lactonstruktur des δ-Lactons der α-Brom-α-Phenyl-β-oxy-camphan-1-carbonsäure erbracht worden, sondern zugleich auch die interessante verschiedenartige Einwirkung von Magnesiumoxyd auf dieses gebromte Lacton aufgedeckt worden.

*D. Darstellung und Reaktionen des γ-Lactons der α-Brom-α-Phenyl-3-oxy-camphan-1-carbonsäure.*

Bei einem Versuche, Dibrombenzylcampholsäure durch „direkte" Bromierung der Benzylidencampholsäure im Exsiccator darzustellen[1]), entstand unter heftiger Bromwasserstoffentwicklung ein Körper, der im Vergleich zum Dibromid einen höhern Schmelzpunkt, andere Krystallisationsform und stark differierende Eigenschaften zeigte. Die Analysenresultate und die Permanganatprobe sprachen für ein gesättigtes Monobromid. Es ist das, dem δ-Lacton der α-Brom-α-Phenyl-β-oxy-camphan-1-carbonsäure Strukturisomere[2]) γ-Lacton der α-Brom-α-Phenyl-3-oxy-camphan-1-carbonsäure:

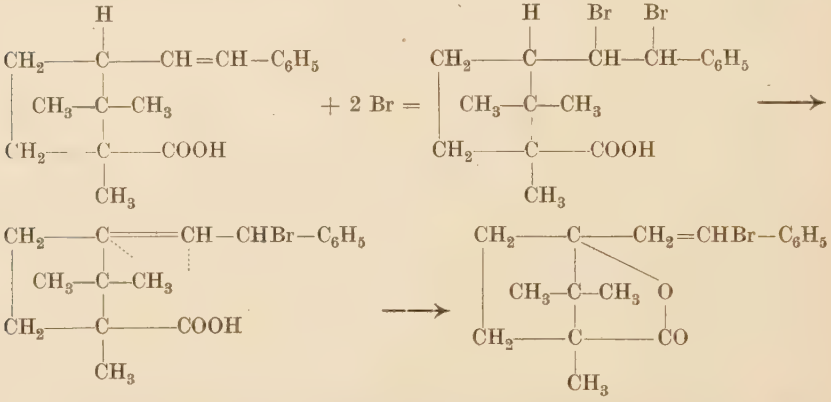


Die theoretische Erklärung, die diesem Vorgang zugrunde liegt, stützt sich auf folgende Überlegung: Die intermediär sich

[1]) Vergl. diese Diss., Abschnitt C, S. 14.

[2]) Begründung siehe diese Diss., Abschnitt E.

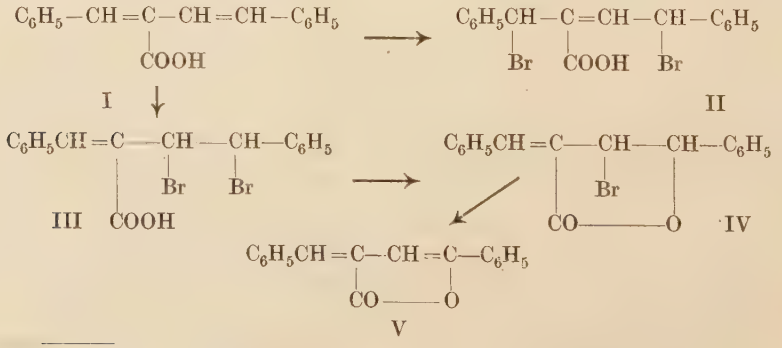
bildende Dibrombenzylcampholsäure, — die isoliert und festgestellt werden konnte — spaltet Bromwasserstoff ab, und zwar das $\beta$-ständige Bromatom mit dem in 3-Stellung sich befindlichen Wasserstoffatom. An die, dadurch in 3-$\beta$-Stellung entstandene Doppelbindung lagert sich dann die Carboxylgruppe an; das Wasserstoffatom geht an die $\beta$-Stellung und der Rest bildet in 3-Stellung Ringschluss:



So ist aus Benzylidencampholsäure durch Bromierung auch ein $\gamma$-Lacton, aber nur in einer Phase entstanden.

Der bereits zitierte Fall der Stilben-o-o'-dicarbonsäure[1]) mag noch einmal erwähnt sein, da auch bei Bromierung dieser Dicarbonsäure ein intermediär entstehendes Dibromid, das allerdings nicht isoliert werden konnte, Lactonbildung veranlasste.

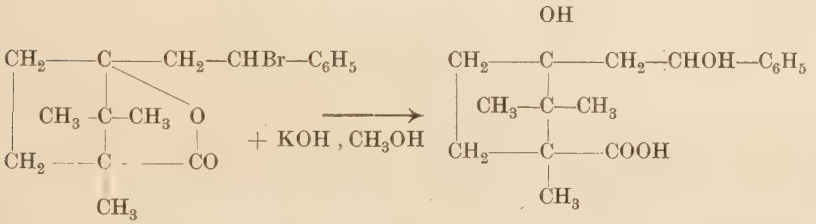
*Thiele*[2]) erhielt bei Bromierung der Dibenzalpropionsäure (I) ein Dibromid (II) und daneben noch ein bromfreies Lacton (V), und nimmt an, dass Letzteres aus einem strukturisomeren Dibromid (III) der Dibenzalpropionsäure, unter intermediärer Bildung eines gebromten Lactons (IV) entstanden sei:



[1]) *E. Meyer*, Diss. Basel, 1922, S. 4. [2]) A. **306**, 146.

Diese beiden letztgenannten Fälle sind angeführt, weil sie viel Ähnlichkeit aufweisen mit der Darstellung des $\gamma$-Lactons der $\alpha$-Brom-$\alpha$-Phenyl-3-oxy-camphan-1-carbonsäure. *Thiele* hat diesen Versuch als Beweis für seine Anschauungen über konjugierte Doppelbindungen ausgeführt.

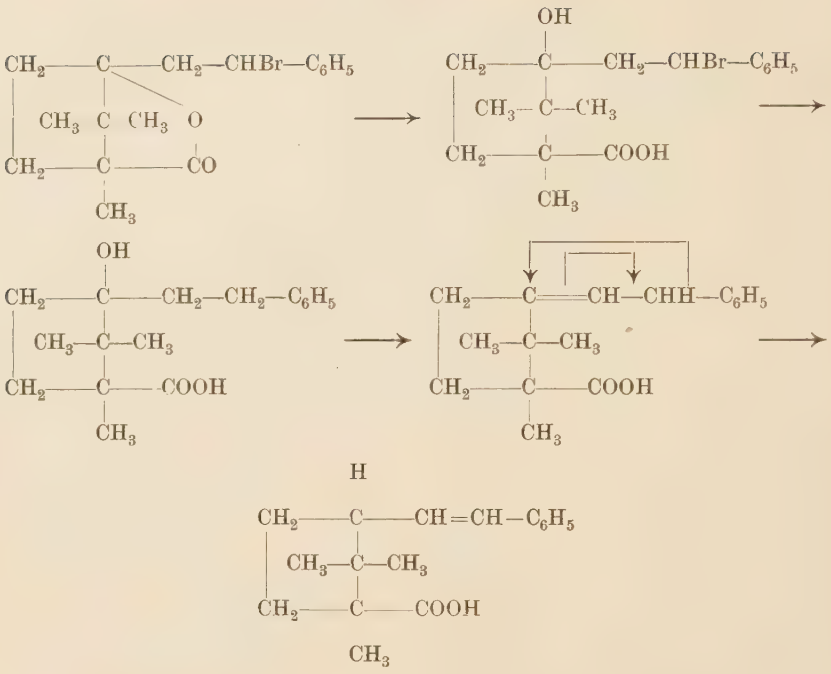
Von Reaktionen, die mit dem $\gamma$-Lacton der $\alpha$-Brom-$\alpha$-Phenyl--3-oxy-camphan-1-carbonsäure unternommen wurden, sei zuerst der Einfluss von methylalkohilischem Kali erwähnt. Im Gegensatz zum $\delta$-Lacton entsteht hier ein bromfreies, in Alkalien und Soda verhältnismässig leicht lösliches Produkt. Durch Aufspaltung des Lactonrings und Ersatz des Broms durch die Hydroxylgruppe ist die $\alpha$-oxy-$\alpha$-Phenyl-3-oxy-camphan-1-carbonsäure entstanden:




Mit Natriumamalgam resultiert auch hier Benzylidencampholsäure[1]). Und auch hier muss der Reaktionsverlauf in verschiedene Stufen zerlegt werden. Primär wird das Lacton zur Säure aufgespalten. Dann wird reduziert und es erfolgt eine Wasserabspaltung der in 3-Stellung sich befindlichen Hydroxylgruppe mit einem der beiden $\beta$-ständigen Wasserstoffatome. Die dadurch in 3-$\beta$-Stellung entstandene Doppelbindung erfährt im Sinne der *Thiele'schen* Umlagerung eine Verschiebung nach der, dem Phenylrest benachbarten $\alpha$-$\beta$-Stellung. Dies ist leicht plausibel, da man weiss, dass Körper mit Doppelbindungen in alkalischer Lösung die Doppelbindung gerne gegen den Phenylkern wandern lassen. Im Momente dieses Wechsels wird das nach der *Kékulé'schen* Oscillationstheorie[2]) in fortwährender Bewegung sich befindliche $\alpha$-ständige Wasserstoffatom bei seinen Wanderungen von der freien Valenz bei 3 veranlasst, seinen Platz nach der 3-Stellung zu vertauschen:

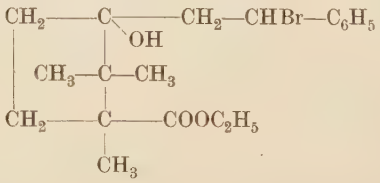
[1]) Vergl. diese Diss. Abschnitt C, S. 16.

[2]) A. **162,** 86 (1872).



An eine Abspaltung von Bromwasserstoff nach der Aufspaltung zur Säure wäre nicht zu denken, da Amalgam nur hydrierend wirken kann. Ich glaube, dass obige Anschauung über den Vorgang bei der Reduktion erschöpfend ist, und wohl auch keine weitere befriedigende theoretische Erklärung mehr zulässt.

Versuche zur Darstellung des Äthylesters



missglückten sowohl mit Hilfe von gasförmiger Salzsäure als auch mit Schwefelsäure.

Bei Einwirkung von Magnesiumoxyd tritt gegenüber dem $\delta$-Lacton der $\alpha$-Brom-$\alpha$-Phenyl-$\beta$-oxy-camphan-1-carbonsäure insofern eine Änderung ein, als das hier vorliegende, beständigere $\gamma$-Lacton durch kurzes Kochen kein Magnesiumsalz bildet. Erst bei längerem Erwärmen über freier Flamme setzt eine Reaktion ein. Von dem so entstandenen Körper kann einstweilen nur ge-

sagt werden, dass er kein Brom mehr enthält und sicher kein Magnesiumsalz ist. Wahrscheinlich hat sich bei längerem Kochen primär auch das Magnesiumsalz des $\gamma$-Lactons gebildet, welches aber dann eine Abspaltung von Brom veranlasst hat. Über den weitern Verlauf der Reaktion kann hier nicht mehr berichtet werden, da die Analyse keine Schlüsse über die Konstitution dieses Körpers erlaubt. Wegen Mangel an Material musste leider auf eine nähere Bestimmung der Eigenschaften und des Verhaltens verzichtet werden.

### *E. Vergleich des δ-Lactons der α-Brom-α-Phenyl-β-oxy-camphan-1-carbonsäure mit dem γ-Lacton der α-Brom-α-Phenyl-3-oxy-camphan-1-carbonsäure.*

Es lohnt sich wohl hier am Schlusse noch einen Vergleich dieser beiden interessanten Lactone (im folgenden kurzweg als $\gamma$-Lacton und als $\delta$-Lacton bezeichnet) anzuschliessen.

Wie schon an anderer Stelle erwähnt, sind diese beiden Körper struktur-isomer. Dass sie isomer sind, beweisen klar und eindeutig die Analysenresultate; auch ist nach ihren Darstellungsweisen eine einheitliche chemische Zusammensetzung wohl begreiflich. $\delta$-Lacton bildet sich aus Dibrombenzylcampholsäure durch Einwirkung von alkoholischem Kali. $\gamma$-Lacton resultiert aus Benzylidencampholsäure durch „direkte" Bromierung, und zwar auch über ein intermediäres Dibromid. Die Feststellung, dass dieses intermediäre Dibromid identisch ist mit dem „Dibromid des $\delta$-Lactons" ist für die folgende theoretische Auslegung von Wichtigkeit.

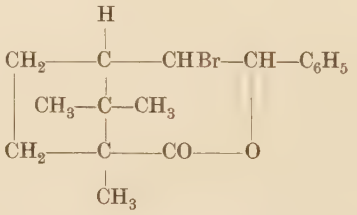
Nicht ohne weiteres kann aber die Frage beantwortet werden, ob Struktur- oder Stereoisomerie vorliegt. Stereoisomerie wurde z. B. von *Haller* und *Ramart Lucas*[1]) bei Lactonen der Camphocarbonsäurederivate gefunden. Im vorliegenden Falle müssen schon Eigenschaften und Verhalten der beiden Körper genauer untersucht werden. Was die Eigenschaften anbelangt, so haben wir vorerst verschiedene Schmelzpunkte. Die Krystallform scheint dieselbe zu sein. Dann aber zeigen die Löslichkeitsverhältnisse wieder grosse Unterschiede. Während das $\delta$-Lacton in

[1]) l. c.

Soda und Natronlauge beim Erwärmen löslich, in den gebräuchlichen organischen Solventien sogar leicht löslich ist, sehen wir das $\gamma$-Lacton als einen, nicht nur in Soda und Natronlauge, sondern auch in Alkohol und Äther sehr schwer löslichen Körper.

Im Verhalten zeigen sie einzig gegenüber Natriumamalgam Übereinstimmung. Während mit methylalkoholischem Kali einerseits überhaupt keine Reaktion eintritt, entsteht anderseits eine bromfreie Säure. Ebenfalls kann aus dem $\delta$-Lacton durch Magnesiumoxyd leicht ein Magnesiumsalz dargestellt werden, während beim $\gamma$-Lacton dies nicht gelingt, d. h. ev. erst nach längerm Kochen.

Diese kurze Gegenüberstellung genügt, um an Hand der Verschiedenheit des Verhaltens und der Eigenschaften die Körper als struktur-isomer zu bezeichnen und Stereoisomerie auszuschliessen. Die beiden hier nächstliegenden Fälle von Strukturisomerie sind ein $\gamma$ und ein $\delta$-Lacton. Ein $\varepsilon$-Lacton, entstanden durch Abspaltung des Carboxylwasserstoffs und des zur Phenylgruppe $\alpha$-ständigen Bromatoms



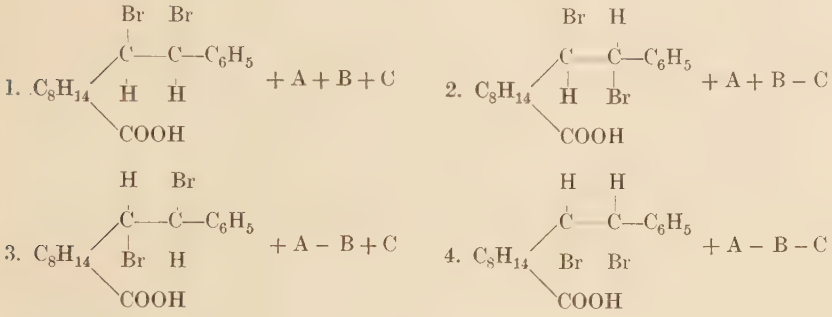
wäre auch nicht ausgeschlossen. Da aber das Streben von Hydroxyl und Halogen, miteinander in Reaktion zu treten, wenn sie durch 4 oder 5 Kohlenstoffatome getrennt sind in der Regel energischer stattfindet[1]) als wenn 2, 3 oder mehr als 5 Kohlenstoffatome dazwischen liegen, so muss wohl die Annahme der Bildung eines $\varepsilon$-Lactons zugunsten der leichter entstehenden $\gamma$- und $\delta$-Lactone zurücktreten. Hauptsächlich aber würde ein $\varepsilon$-Lacton weit weniger beständig sein.

Stereoisomerie könnte nur ohne Rücksicht auf Verhalten und Eigenschaften der beiden Laktone denkbar sein. Dibrombenzylcampholsäure besitzt 2 neugebildete asymetrische Kohlenstoffatome, wodurch 4 verschiedene Formen möglich sind.

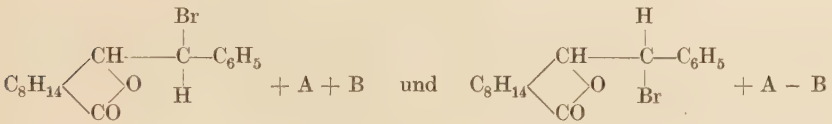
---

[1]) *Ed. Hielt*, B. **15**, 629 (1882).

Bezeichnen wir den Camphan-Komplex mit A und die beiden gebromten Gruppen mit B und C, so hätten wir




Im Raume sind Formel 1 und 4 Spiegelbilder. Wird 1 Brom eliminiert, so ergeben sich für stereoisomere Lactone nur noch 2 Formen, nämlich

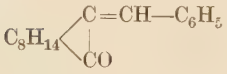



Es ist aber schon bemerkt worden, dass bei „direkter" Bromierung der Benzylidencampholsäure intermediär dasselbe Dibromid entsteht, wie nach der *Blechschmidt'schen* Methode. Wir haben also nur ein Dibromid; und es wäre wohl kaum anzunehmen, dass erst bei der Bildung der Lactone, durch die verschiedene Einwirkung, aus diesem *einen* Dibromid 2 stereoisomere Lactone entstünden.

# Experimenteller Teil.

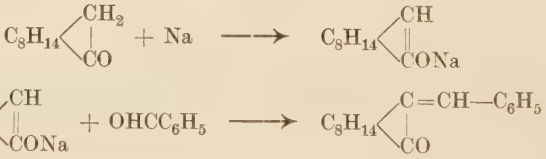
## I. Ausgangsmaterial.

### *A. Benzalcampher.*



Die Darstellung von Benzalcampher erfolgte nach 2 verschiedenen Methoden.

a) Durch Reaktion von Campher in absoluter Toluollösung mit Natrium wurde Natriumcampher hergestellt, und dieser durch Einwirkung auf Benzaldehyd zu Benzalcampher kondensiert[1]).



b) Nach dem in vorliegender Arbeit ausgearbeiteten Verfahren mit Natriumamid.

Zu 120 gr fein pulverisiertem Natriumamid (dargestellt durch Einleiten von Ammoniak in Natrium im Tiegel bei 370°), das in 400 cm³ abs. Benzol aufgeschlemmt ist, giesst man unter Rückflusskühlung — der Kühler ist mit Ableitungsrohr für Ammoniakdämpfe versehen — und anfänglichem schwachen Rühren, 150 gr in 500 cm³ abs. Benzol gelösten Campher hinzu. Nach dem Nachlassen der Reaktion, die besonders heftig einsetzt, wenn das Natriumamid in der Kugelmühle pulverisiert worden ist, wird während 6 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei mit der Zeit ein Farbenumschlag in gelbbraun eintritt.

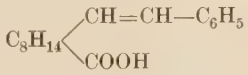
[1]) *A. Blechschmidt*, Diss. Basel, 1917. S. 46.

Zur Entfernung des Ammoniaks wird dann möglichst viel Benzol abdestilliert und der in Lösung sich befindliche Natriumcampher von unverändertem Natriumamid abgegossen. Den Rückstand wasche man noch zweimal mit je 150 $cm^3$ abs. Benzol nach.

Nach dem Erkalten wird zu dem, zum Teil sich kristallinisch ausscheidenden Natriumcampher unter Eiskühlung 150 gr frisch dest. Benzaldehyd (1½ Mol) zugetropft. Um Oxydation zu verhindern wird in Wasserstoffatmosphäre gearbeitet. Die Erwärmung hiebei kann, wenn nicht stark gekühlt und langsam zugetropft wird, bis zum Sieden des Benzols führen. Zur Vorsicht wird ein Kugelkühler aufgesetzt. Nachdem die Reaktion nachgelassen, wird noch während 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, und über Nacht stehen gelassen. Dann wird das ganze der Wasserdampfdestillation unterworfen. Um das lästige Verstopfen des Kühlers zu umgehen, wird die mit Wasserdampf übergetriebene Fraktion, bestehend aus Benzol und etwas unverändertem Campher, statt durch Kühler, vermittelst eines doppelt gebogenen Rohres in einen darüber befindlichen umgekehrten 2-Literkolben, der von aussen mit Wasser gekühlt ist, geleitet. Der Campher setzt sich an den Wänden des Kolbens als weisse kristallinische Masse fest, während Benzol und Wasser durch ein Ableitungsrohr in gesondertem Gefässe aufgefangen werden[1]). Im Hauptkolben bleibt der Benzalcampher zurück, der beim Erkalten kristallinisch erstarrt. Benzalcampher lässt sich leicht aus Alkohol in Form schöner, grosser rhombischer Platten umkristallisieren. Sein Schmelzpunkt beträgt 97°; Ausbeute: 100 gr = 42% der Theorie.

Diese 2. Methode wurde jedoch wieder fallen gelassen, da sie umständlicher ist, und da die Ausbeute gegenüber dem Verfahren sub a) nicht verbessert werden konnte.

*B. Benzylidencampholsäure.*



Bei der Darstellung der Benzylidencampholsäure hielt ich mich an die Vorschrift, die *A. Blechschmidt* in seiner Dissertation

[1]) Detaillierte Beschreibung der Apparatur, siehe *E. Iselin*, Diss. Basel, 1922. S. 6.

gegeben hat[1]). Einige praktische Ergänzungen mögen hier noch erwähnt sein.

Zur Aufspaltung mit Bromwasserstoff wurden, um mit grössern Mengen (es wurden bis 70 gr Benzalcampher auf einmal verwendet) zu arbeiten, vorteilhaft kleine Bierflaschen mit Patentverschluss gebraucht, die auf hohen Druck geprüft sind und für diese Versuche ausgezeichnete Dienste leisteten.

Die Trennung des Säurengemisches von Phenyloxyhomocampholsäure und der sogen. „Haller-Minguin'schen acide-vitreux" wurde mit Hilfe der verschiedenen Löslichkeit der Magnesiumsalze vorgenommen.

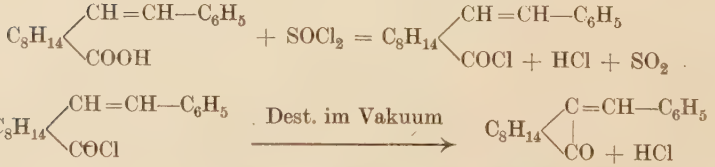
Das aus Phenyloxyhomocampholsäure durch Wasserabspaltung mit Ameisensäure erhaltene Rohprodukt von Benzylidencampholsäure wurde in einem eigens zu diesem Zwecke erstellten Luftbad mit Asbestumhüllung destilliert. Es geht im Vakuum bei 12 mm und 228 bis 230° konstant über und erstarrt sofort zu einer glasartig kristallinischen Masse vom Smp. 122°. Aus Eisessig und wenig Wasser umkristallisiert erhält man einen Smp. von 124°. 4-prozentige Kaliumpermanganatlösung in Sodalösung wird sofort entfärbt.

Für sämtliche Versuche wurde die einmal im Vakuum destillierte Benzylidencampholsäure verwendet.

## II. Versuche mit Benzylidencampholsäure.

(vgl. Einteilung im theoretischen Teil.)

### *A. Partialsynthese von Benzalcampher.*



3 gr destillierte Benzylidencampholsäure wurden mit 6 gr frisch destilliertem Thionylchlorid versetzt und unter Rückfluss und Chlorcalciumverschluss stehen gelassen. Die Säure löste sich und nach kurzer Zeit begann eine schwache Reaktion unter Entwicklung von $SO_2$ und HCl, die noch durch ca. ½-stündiges

[1]) *A. Blechschmidt*, Diss. Basel, 1917. S. 52 ff.

Erwärmen auf dem Wasserbade auf 60° gesteigert wurden. Nach dem Stehen über Nacht saugte man das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum bei 50° ab. Das Säurechlorid blieb im Kölbchen als feste dunkelbraune Masse zurück. Zur Reinigung wurde es der Vakuumdestillation unterworfen. Es ging bei 12 mm und 187° unter Zersetzung, die allerdings kaum sichtbar war, konstant über. Das Produkt erstarrte nach kurzer Zeit zu schönen, farblosen Kristallklumpen, die einen Smp. von 95° zeigten. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhielt man einen Smp. von 97°. In dem so erhaltenen Körper befand sich kein Chlor mehr. Das Chlorid ging bei dieser Operation unter Abspaltung von Salzsäure und Ringschluss in Benzalcampher über. Ein Mischschmelzpunkt mit Benzalcampher (aus Natriumcampher und Benzaldehyd), sowie die Analyse bestätigten diese überaus interessante chemische Veränderung. Ausbeute: 2,5 gr = 88% d. Th.

Analyse:

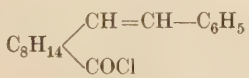
0,2121 gr Substanz gaben 0,6618 gr $CO_2$ und 0,1596 gr $H_2O$

$C_{17}H_{20}O$ Ber. C = 85,00%; H = 8,33%

Gef. C = 85,11%; H = 8,40%

Durch Zufall konnte ich konstatieren, dass dieser Ringschluss schon bei normaler Temperatur und ohne fremde Mithilfe vor sich geht. Rohes Benzylidencampholsäurechlorid, bei dem sich noch ein kleiner Rest Thyonylchlorid befand, blieb während 14 Tagen in einem kleinen Rundkölbchen bei Zimmertemperatur stehen. Die unerwartet eingetretene Tatsache bestand nun darin, dass sich in dieser Zeit grosse monokline Kristalle vom Smp. 96° gebildet hatten, die kein Chlor mehr enthielten und die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol an Hand des Mischschmelzpunktes ebenfalls den Beweis für das Vorhandensein von reinem Benzalcampher lieferten.

## Versuche mit Benzylidencampholsäurechlorid.



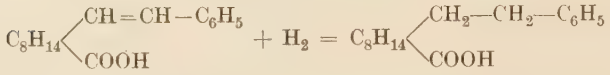
Rohes Benzylidencampholsäurechlorid kann weder durch Destillieren, wie bereits erwähnt, noch durch Umkristallisieren gereinigt werden, da sich bei jeder Operation sofort Benzalcampher bildet.

Ein Versuch, das rohe Säurechlorid in absolutem Äther aufzunehmen und durch Einleiten von Ammoniak das Säureamid zu erhalten, scheiterte. Es bildete sich Ammoniumchlorid und und Benzalcampher.

Desgleichen misslang eine beabsichtigte Darstellung des p-Toluidin-Derivats.

### Dihydrobenzylidencampholsäure.

(Benzylcampholsäure.)



Die Dihydrobenzylidencampholsäure wurde durch direkte Hydrierung der Benzylidencampholsäure mit Wasserstoff und Nickel als Katalysator dargestellt[1]). Die Tabelle möge den Gang der Hydrierung veranschaulichen:

| Zeit | 0′ | 5′ | 10′ | 15′ | 20′ | 30′ | 60′ | 120′ | 160′ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Stand des Zylinders in ccm | 1150 | 1440 | 1610 | 1770 | 1830 | 1920 | 1980 | 2000 | 2010 |
| aufgen. ccm in Kontrollzeit | 0 | 290 | 170 | 160 | 60 | 90 | 60 | 20 | 10 |
| Total aufgen. ccm | 0 | 290 | 460 | 620 | 680 | 770 | 830 | 850 | 860 |

Für 10 gr in 50 cm³ verdünntem Alkohol gelöster Benzylidencampholsäure wurden bei 20 gr Nickel als Katalysator 860 cm³ Wasserstoff in 2 Stunden und 40 Minuten verbraucht. Berechnet wäre die Menge 890 cm³ . Das Hydrierungsprodukt wurde durch Filtrieren vom Nickel getrennt, und in einer Porzellanschale eingedampft. Die Dihydrobenzylidencampholsäure schied sich dabei in grossen grünlichen Kristallplatten aus, die zweimal aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, farblose Kristalle vom Smp. 118° zeigten. 4-prozentige Kaliumpermanganatlösung wird nicht entfärbt. Die Säure lässt sich bei 12 mm und 216° im

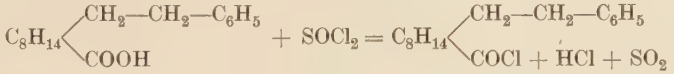
[1]) Vgl. auch *A. Blechschmidt*, Diss. Basel, 1917. S. 70, 71.

Luftbad unzersetzt destillieren. Das Destillationsprodukt erstarrt sofort zu rosettenartig gruppierten Kristallklumpen vom Smp. 118°.

Mit Hilfe von Thionylchlorid wurde nun das

Chlorid

dieser hydrierten Säure, genau in der gleichen Weise wie bei der Benzylidencampholsäure dargestellt.



Analyse:

0,2257 gr Subst. gaben 0,1141 gr AgCl

$C_{17}H_{23}OCl$ Ber. Cl = 12,73% Gef. Cl. = 12,51%

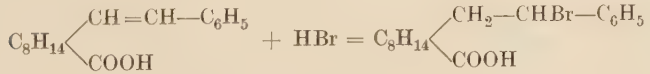
Es sollte versucht werden, durch Vakuumdestillation dieses Chlorids zum Benzylcampher zu gelangen.

Diese Reaktion erwies sich als nicht durchführbar. Das Chlorid destillierte bei 12 mm und 167° bis 169°; sein Destillationsprodukt zeigte Grünfärbung der Flamme mit Kupferoxyd. Durch Aufkochen mit verdünnter Natronlauge und Ausfällen mit verdünnter Salzsäure wurde die Dihydrobenzylidencampholsäure wieder zurückgewonnen.

Aus diesem Versuch geht hervor, dass das Chlorid der hydrierten Säure sich ohne Zersetzung destillieren lässt.

*B. Über α-Brombenzylcampholsäure.*

1. Darstellung von α-Brombenzylcampholsäure.



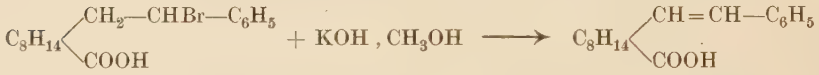
2 gr Benzylidencampholsäure wurden in 6 cm³ Eisessig gelöst und mit 20 cm³ gesättigtem Eisessig-Bromwasserstoff versetzt, und unter öfterm Schütteln 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. (Bromwasserstoff wurde direkt aus seinen Komponenten mit Platinasbest als Katalysator durch Erhitzen dargestellt; durch eine Aufschlemmung von rotem Phosphor und wenig Wasser und Raschig'schen Glasperlen sodann in Eisessig bei 0° bis zur Sättigung geleitet.) Dann wurde auf

Eiswasser gegossen und der entstandene Niederschlag mit Wasser ausgewaschen. Ausbeute an Rohprodukt 2 gr = 76% der Theorie. Aus Alkohol und wenig Wasser kristallisiert, erhielt man einen Smp. von 139°. 4-prozentige Kaliumpermanganatlösung wurde nicht entfärbt. *Beilstein'sche* Halogenprobe positiv.

Da der Schmelzpunkt übereinstimmt und der prozentuale Bromgehalt (23.56%) sehr nahe zusammenfällt mit demjenigen des δ-Lactons der α-Brom-α-Phenyl-β-oxy-camphan-1-carbonsäure[1]) wurde ein Mischschmelzpunkt dieser beiden Körper genommen, welcher, wie vorauszusehen war, durch starke Depression die Verschiedenheit der beiden Körper bewies.

Das Bromatom befindet sich in α-Stellung zum Phenylrest (siehe theoretischer Teil).

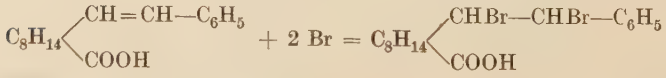
2. Benzylidencampholsäure aus Brombenzylcampholsäure und methylalkoholischem Kali.



2 gr Brombenzylcampholsäure wurden in Alkohol gelöst und mit 6 cm³ methylalkoholischem Kali (2 : 1) während 2½ Stunden unter Rückfluss erhitzt. Dann löste man das sich ausscheidende Kaliumbromid durch Zugabe von Wasser, verjagte den Alkohol zur Hälfte und versetzte mit verdünnter Schwefelsäure in der Wärme. Die sich beim Erkalten ausscheidende klebrige Masse wurde mit Wasser gut gewaschen und liess sich, nachdem sie vollständig fest war, aus verdünntem Eisessig kristallisieren. Smp. 116°. Dreimaliges Umkristallisieren aus verdünntem Eisessig ergab Kristalle vom Smp. 123°. *Beilstein'sche* Halogenprobe negativ. Ein Mischschmelzpunkt mit Benzylidencampholsäure zeigte kein Sinken der Temperatur. 4-prozentige Kaliumpermanganatlösung entfärbte sich sofort. Ausbeute: 1 gr = 66% der Theorie.

*C. Darstellung und Reaktionen des δ-Lactons der α-Brom-α-Phenyl-β-oxy-camphan-1-carbonsäure.*

1. Dibrombenzylcampholsäure.



[1]) Siehe diese Diss., Seite 34.

a) Darstellung in Chloroformlösung:

Diese Methode ist schon von *Blechschmidt* benützt[1]) worden, doch konnten von mir bedeutend bessere Ausbeuten erzielt werden.

20 gr destillierte Benzylidencampholsäure wurden in 150 $cm^3$ Chloroform gelöst und zu der durch Eis gekühlten Lösung unter ständigem Rühren 12,5 gr Brom (2 Mol), ebenfalls in Chloroform gelöst, zugetropft. Alles Brom wurde ohne Bromwasserstoffentwicklung addiert. Dann wurde kurze Zeit stehen gelassen und das Chloroform abdestilliert (bei kleinen Versuchen verdunstet). Die zurückgebliebene wachsartige Masse wurde im Vakuum Exsiccator über fein zerschnittenen Paraffinstücken so lange getrocknet, bis sie vollkommen fest war. Unter öfterm Wechsel des Paraffins, das auf diese Weise den letzten Rest anhaftenden Chloroforms entfernen hilft, dauert dies 2 Tage. Das erhaltene schwach gelb gefärbte Produkt liess sich aus Ligroin in Form klumpenartig zusammengeballter, farbloser Kriställchen umkristallisieren. Smp. 161°. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 25 gr = 78% der Theorie. *Blechschmidt* erhielt aus 10 gr Benzylidencampholsäure 7 gr Dibromid = 43% der Theorie. In verdünnter Soda gelöst, reagiert der Körper mit 4-prozentiger Kaliumpermanganatlösung nicht. Die übrigen Eigenschaften sind von *Blechschmidt* erwähnt worden.

b) Direkte Einwirkung von Bromdampf auf Benzylidencampholsäure.

10 gr destillierte und fein pulverisierte Benzylidencampholsäure wurden auf einem Uhrglase im Exsiccator über 4 $cm^3$ Brom (Überschuss für berechnetes Dibromid), das sich in einer kleinen Porzellanschale befand, bei Tageslicht und Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach 35 Stunden hatte sich, ohne dass Dämpfe von Bromwasserstoff zu erkennen waren, eine wachsartige Masse gebildet, die aus Ligroin kristallisiert, einen Smp. von 161° lieferte. Ein Mischschmelzpunkt mit Dibrombenzylcampholsäure (dargestellt nach a) zeigte keine Depression. Die beiden Körper sind also identisch. Die Ausbeute an Rohprodukt der zuletzt beschriebenen Methode kann nicht verglichen werden mit derjenigen sub a), da hier stets noch überschüssiges Brom beigemengt ist.

[1]) *A. Blechschmidt*, Diss. Basel. 1917. S. 67.

Es ist zu bemerken, dass bei grösserm Überschuss an Brom und bei längerm Stehenlassen Veränderungen tiefgreifender Art vor sich gehen, die in gesondertem Abschnitt behandelt sind[1]).

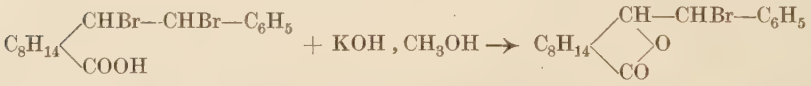
## 2. Kondensationsversuche der Dibrombenzylcampholsäure.

### a) Mit Chinolin und Anilin.

Durch Chinolin wird kein Brom abgespalten. Obschon frisch destilliertes Chinolin und reine, umkristallisierte Dibrombenzylcampholsäure verwendet wurden, und obschon ein anfänglicher Farbenumschlag nach kurzem Kochen eine Reaktion vermuten liess, konnte stets nur eine dunkle, schmierig harzige Masse erhalten werden, die weder fest wurde noch sich destillieren liess.

Anilin übt überhaupt keinen Einfluss auf Dibrombenzylcampholsäure aus.

### b) Mit methylalkoholischem Kali.




10 gr reine umkristallisierte Dibrombenzylcampholsäure wurden in Alkohol gelöst und mit 15 cm³ methylalkoholischem Kali (2 : 1) in einem kleinen Rundkölbchen 3 Stunden lang unter Rückfluss erwärmt. Ausgeschiedenes Kaliumbromid setzte sich an den Wandungen des Kolbens fest. Nach beendeter Reaktion liess sich beim Erkaltenlassen ein äusserst schwer lösliches Kaliumsalz in schönen Kristallblättchen erkennen. Das Ganze wurde mit Wasser versetzt, schwach angesäuert, und der Alkohol zur Hälfte verjagt. Mit verdünnter Schwefelsäure schied sich eine klebrige Masse ab, die durch tüchtiges Schütteln mit viel Wasser nach mehrstündigem Stehen fest wurde. Aus verdünntem Alkohol oder aus Eisessig und Wasser kristallisierte sie in Form schöner farbloser Nadeln vom Smp. 139°. Dreimaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol ergab einen Smp. von 141°. Ausbeute 6 gr = 75% der Theorie. Gegen 4-prozentige Kaliumpermanganatlösung ist der Körper in Sodalösung beständig. In warmer ver-

[1]) Vgl. diese Diss. S. 40.

dünnter Natronlauge sowie in warmer verdünnter Soda ist er löslich. Auf Zusatz von Mineralsäuren fällt die Säure wieder heraus. Leicht löslich ist sie in Äther, Alkohol, Ligroin, Gasolin, Benzol, Toluol und Eisessig. Um ganz sicher zu sein, dass der Körper einheitlich sei, wurde er einer fraktionierten Kristallisation unterworfen. Aber auch so konnte, selbst aus der 3. Mutterlauge, stets nur wieder der Körper vom Smp. 139° isoliert werden, der die gleichen Eigenschaften aufwies, wie seine Vorgänger.

Analysen:

I. 0,2223 gr Substanz gaben 0,1224 gr AgBr
II. 0,1862 gr „ „ 0,1038 gr AgBr
III. 0,1974 gr „ „ 0,4393 gr $CO_2$ und 0,1145 gr $H_2O$

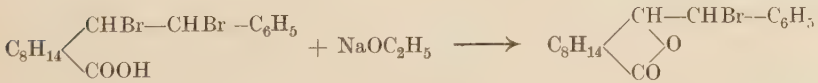
$C_{17}H_{21}O_2Br$ Ber. C = 60,53%; H = 6,23%; Br. = 23,72%
Gef. I. Br = 23,45%
II. Br = 23,72%
III. C = 60,70%; H = 6,49%

Es ist aufgefallen, dass bei einigen Versuchen zur Darstellung dieses Körpers, das erhaltene Rohprodukt nie ganz fest wurde, sondern stets wachsartig und klebrig blieb und sich nicht kristallisieren liess. Diese Erscheinung, die beim Reduktionsprodukt dieses Körpers noch in erhöhtem Masse auftritt, lässt sich vermeiden, wenn, was verschiedene Versuche bewiesen haben, 1. absolut reines Ausgangsmaterial verwendet wird und 2. der Alkohol nicht vollständig verjagt wird, bevor mit verdünnter Schwefelsäure gefällt wird.

Gestützt auf die Darstellungsweise, die Eigenschaften, und die Analysenresultate bin ich zur Überzeugung gekommen, dass nur ein gesättigtes Monobromid in Form eines Lactons vorliegen kann. Der Körper ist das $\delta$-Lacton der $\alpha$-Brom-$\alpha$-Phenyl-$\beta$-oxy-camphan-1-carbonsäure.

Alle andern Kombinationen sind ausgeschlossen (siehe theor. Teil).

c) Mit Natriumalkolat.



0,3 gr von Oxydschichten befreites Natrium wurden in 10 cm³ abs. Alkohol gelöst und unter Rückfluss und Chlorcalcium-

verschluss mit 2 gr umkristallisierter Dibrombenzylcampholsäure während 2 Stunden erhitzt. Dann wurde das ausgeschiedene Natriumbromid durch Wasser in Lösung gebracht, und der Alkohol grösstenteils verjagt, wobei sich ein Natriumsalz schön kristallinisch ausschied. Mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, bildete sich nach gutem Schütteln eine klebrige Masse, die mit Wasser gewaschen, fest wurde. Aus Petroläther oder verdünntem Eisessig kristallisiert, erhielt man feine Nädelchen von Smp. 139°. Ein Mischschmelzpunkt mit dem Körper nach Darstellung b (methylalkoholisches Kali) ergab keine Depression. Auch hier ist wieder das δ-Lacton der α-Brom-α-Phenyl-β-oxy-camphon-1--carbonsäure entstanden.

### 3. Einwirkung von methylalkoholischem Kali auf δ-Lacton der α-Brom-α-Phenyl-β-oxy-camphan-1-carbonsäure.

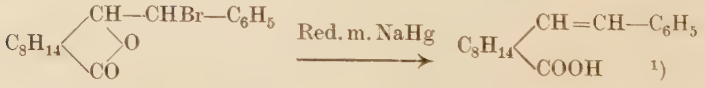
2 gr umkristallisiertes δ-Lacton der α-Brom-α-Phenyl-β-oxy-camphan-1-carbonsäure wurden während 12 Stunden unter Rückfluss mit 6 cm³ methylalkoholischem Kali (2 : 1) erhitzt. Es spaltete sich kein Bromkalium mehr ab. Nach dem Verjagen des Alkohols und Ansäuern wurde der bromhaltige Körper vom Smp. 139° wieder zurückgewonnen.

Methylalkoholisches Kali übt also, selbst bei sehr langem Kochen keinen Einfluss mehr aus.

### 4. Benzylidencampholsäure

entstanden durch

### Reduktion des δ-Lactons der α-Brom-α-Phenyl-β-oxy--camphan-1-carbonsäure.




[1])

5 gr umkristallisiertes δ-Lacton der α-Brom-α-Phenyl-β-oxy-camphan-1-carbonsäure wurden in Alkohol gelöst, soviel Wasser zugegeben, dass gerade noch Lösung vorherrschte, und in einer

[1]) Zwischenprodukte, siehe theoretischer Teil.

geräumigen Pulverflasche unter Rühren mit Natriumamalgam versetzt. Das Natriumamalgam, im ganzen 300 gr wurde alle paar Stunden in kleinen Stücken eingetragen. Mit der Zeit, konnte, da die Löslichkeit der neu gebildeten Substanz zunahm auch der Wasserzusatz vergrössert werden. Die ganze Reduktion bis kein Halogen mehr vorhanden war, dauerte 4 × 24 Stunden, während welchen das Rührwerk tagsüber ständig in Funktion war. Zum Schluss wurde noch während eines halben Tages auf dem Wasserbade auf ca. 60° erwärmt. Eine Probe im Reagensglas ergab alsdann Abwesenheit von Brom. Es wurde von ausgeschiedenem Quecksilber und Verunreinigungen durch Dekantieren und Filtrieren getrennt. Nachdem der Alkohol grösstenteils verjagt war, wurde mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, wobei sich eine stark klebrige und schmierige Masse ausschied, die trotz wiederholtem Waschen mit Wasser und trotz langem Stehen nicht fest wurde; auch konnte sie aus keinem organischen Lösungsmittel kristallisiert werden. Nur nach vorherigem Lösen in Äther wobei ein geringer, brauner, anorganischer Rückstand verblieb, konnte, nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers die zurückgebliebene Masse, nach mehrstündigem Stehen im Vacuum Exsiccator, aus Ligroin kristallinisch erhalten werden. Dreimaliges Umkristallisieren aus verdünntem Eisessig ergab einen Körper mit Smp. 123°. 4-prozentige Kaliumpermanganatlösung wurde in Sodalösung sofort entfärbt. In verdünnter warmer Soda, sowie in den meisten gebräuchlichen organischen Solventien war er löslich. Ausbeute: 1 gr = 28% der Theorie.

Ein Mischschmelzpunkt mit Benzylidencampholsäure zeigte kein Sinken der Temperatur.

Als Beweis für das Vorhandensein von Benzylidencampholsäure wurde das Hydrobromid der Benzylidencampholsäure, die α-Brombenzylcampholsäure dargestellt[1]).

Die Reindarstellung dieses Körpers bereitete grosse Schwierigkeiten, und kostete viel Mühe und Material. Von den verschiedenen Versuchen, die schmierige Masse kristallinisch oder doch wenigstens fest zu erhalten, sei, was von Interesse und Wichtigkeit ist, angegeben.

a) Bei der Vakuum-Destillation des Rohproduktes ging unter 11 mm und 227° (Benzylidencampholsäure 228 bis 230°)

[1]) Diese Diss. S. 31.

der weitaus grösste Teil konstant über, konnte aber erst nach längerm Stehen im Vacuum Exsiccator und scharfem Kratzen fest erhalten werden. Zudem war nicht ersichtlich, ob der Körper beim Destillieren zersetzt oder unzersetzt überging. Ein geringer harziger Rückstand wurde vernachlässigt.

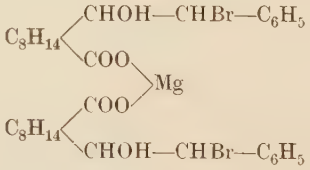
b) Bei einem Reinigungsversuch mit Kaliumpermanganat wurde intensiver Geruch nach Benzaldehyd konstatiert, und deshalb die unter Eiskühlung mit 4-prozentiger Kaliumpermanganatlösung versetzte saure Lösung der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei der übergegangene Benzaldehyd durch Luftoxydation in Benzoesäure verwandelt und als solche nachgewiesen wurde.

c) Sowohl das Calciumsalz, wie auch das Magnesiumsalz, die zu Reinigungszwecken erstellt worden waren, ergaben beim Ansäuern wieder eine klebrige Masse, die vom gleichen Missgeschick wie ihre Vorgängerin verfolgt war.

### 5. Einwirkung von Magnesiumoxyd auf das δ-Lacton der α-Brom-α-Phenyl-β-oxy-camphan-1-carbonsäure.

δ-Lacton der α-Brom-α-Phenyl-β-oxy-camphan-1-carbonsäure mit Magnesiumoxyd und viel dest. Wasser während kurzer Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, geht ins Magnesiumsalz dieser Säure über. Derselbe Körper mit Magnesiumoxyd und viel dest. Wasser während 12 Stunden auf freier Flamme erhitzt geht ins Magnesiumsalz einer bromfreien Säure über.

a) Magnesiumsalz der α-Brom-α-Phenyl-β-oxycamphan-1-carbonsäure.




2 gr umkristallisiertes δ-Lacton der α-Brom-α-Phenyl-β-oxy-camphan-1-carbonsäure wurden mit 3 gr Magnesiumoxyd gut zerrieben und mit ½ Liter dest. Wasser auf dem Wasserbade während ½ Stunde erwärmt. Heiss filtriert, schied sich aus der stark eingeengten Lösung das Magnesiumsalz kristallinisch aus. Aus heissem Wasser umkristallisiert, erhielt man ein bromhaltiges Produkt, dessen Smp. höher lag als 250° und das auf

dem Platinblech in der Flamme mit weissem Rückstand verbrannte.

Analyse:

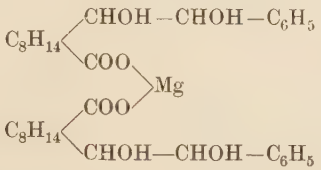
Wegen des Bromgehaltes musste Magnesium als -Sulfat bestimmt werden. Im Platinfingertiegel nach zweimaligem Abrauchen mit reiner Schwefelsäure ergab sich folgendes Resultat:

0,1788 gr Substanz gaben 0,0289 gr $MgSO_4$

$C_{34}H_{44}Br_2MgO_6$ Ber. Mg = 3,32% Gef. Mg = 3,27%

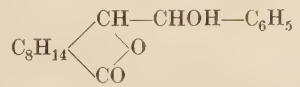
Das Salz enthielt also kein Kristallwasser.

b) Magnesiumsalz der $\alpha$-oxy-$\alpha$-Phenyl-$\beta$-oxy-camphan-1-carbonsäure.



4 gr umkristallisiertes $\delta$-Lacton der $\alpha$-Brom-$\alpha$-Phenyl-$\beta$-oxy-camphan-1-carbonsäure wurden mit 5 gr Magnesiumoxyd gut zerrieben und mit ½ Liter dest. Wass. während 16 Stunden im Babotrichter erhitzt. Dann wurde heiss filtriert, der Rückstand nochmals mit Wasser aufgenommen und erhitzt, und schliesslich die vereinigten Filtrate so weit eingedampft, bis sich eine Kristallhaut zu bilden begann. Das beim Erkalten ausgeschiedene Magnesiumsalz liess sich aus heissem Wasser umkristallisieren, oder besser aus verdünntem Alkohol. Der Schmelzpunkt lag höher als 250°; auf dem Platinblech verbrannte es mit weissem Rückstand; es enthielt kein Brom mehr. Die dazugehörende Säure, resp. das

c) $\delta$-Lacton der $\alpha$-oxy-$\alpha$-Phenyl-$\beta$-oxy-camphan-1-carbonsäure.



wurde durch Fällen des Magnesiumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure in ätherischer Lösung erhalten. Die nach dem Verdunsten des Äthers zurückgebliebene Kristallmasse liess sich aus verdünntem Alkohol umkristallisieren. Smp. 156°. Der Körper löste sich in verd. Soda, ebenso in Alkohol, Äther, Eisessig und

Benzin. Gegen 4-prozentige Kaliumpermanganatlösung blieb er unverändert und verbrannte auf Platinblech ohne Rückstand.

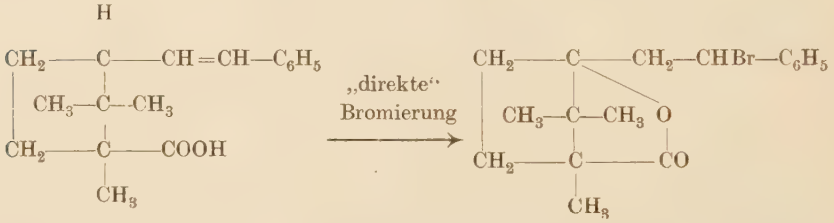
Analysen:

I. 0,3537 gr Substanz gaben 0,9645 gr $CO_2$ und 0,2590 gr $H_2O$
II. 0,3709 gr „ „ 1,0120 gr $CO_2$ „ 0,2690 gr $H_2O$

$C_{17}H_{22}O_3$ Ber. C = 74,39% H = 8,02%
Gef. I. C = 74,39% H = 8,19%
II. C = 74,43% H = 8,12%

*D. Darstellung und Reaktionen des γ-Lactons der α-Brom-α-Phenyl-3-oxy-camphan-1-carbonsäure.*

1. γ-Lacton der α-Brom-α-Phenyl-3-oxy-camphan-1-carbonsäure.




10 gr destillierte und fein pulverisierte Benzylidencampholsäure werden auf einem Uhrglas im Exsiccator über 7 cm³ Brom (starker Überschuss für ber. Dibromid), das sich in einer kleinen Porzellanschale befand, bei Tageslicht und Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach 25 bis 30 Stunden bildete sich die halbfeste, halb wachsartige Masse des Dibromids, von der eine Probe isoliert und als Dibrombenzylcampholsäure nachgewiesen wurde. (Vgl. Darstellung b) von Dibrombenzylcampholsäure). Nach weitern 2 Tagen wurde die Masse unter heftiger Bromwasserstoffentwicklung dickflüssig. Sie wurde vorsichtig in ein Becherglas gegossen, und zur Entfernung von überschüssigem Brom und Bromwasserstoff mit verd. Natronlauge unter Eiskühlung tüchtig geschüttelt und einige Stunden sich selbst überlassen. Die entstandene kompakte feste Masse liess sich aus Alkohol in Form prachtvoller langer Nadeln vom Smp. 198° kristallisieren. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol oder aus einem Gemisch von Benzin-Benzol ergab einen Smp. 206°. Aus den Mutterlaugen, hauptsächlich der ersten Kristallisationen, konnte noch ein ziemlich grosser Teil des Bromids durch leichtes Ritzen in engem Glasgefässe gewonnen werden. Ausbeute: 5 gr = 38% der Theorie.

Geringe Spuren von anhaftendem Brom können den Schmelzpunkt herunterdrücken; bei 170° schon wird der Körper braun und sintert dann allmählich zusammen.

In der Löslichkeit zeigte dieser Körper vollständige Verschiedenheit gegenüber dem δ-Lacton der α-Brom-α-Phenyl-β-oxy-camphan-1-carbonsäure. Leicht löslich ist er nur in Benzol, Toluol und Eisessig. In Alkohol, Äther, Benzin, Ligroin und Petroläther ist er sehr schwer löslich. In verd. Soda und in verd. Natronlauge ist er nur nach schwachem Erwärmen und tüchtigem Schütteln löslich.

In Eisessiglösung oder in Sodaaufschlemmung mit 4prozentiger Kaliumpermanganatlösung versetzt, tritt keine Entfärbung ein.

Parallelversuche ergaben, dass erheblicher Überschuss an Brom und Sonnenlicht die Reaktion beschleunigen.

Analysen:

I. 0,1223 gr Substanz gaben 0,0676 gr AgBr.
II. 0,1619 gr „ „ 0,0897 gr AgBr.
III. 0,3118 gr „ „ 0,6850 gr $CO_2$ und 0,1781 gr $H_2O$
IV. 0,2038 gr „ „ 0,4504 gr $CO_2$ und 0,1121 gr $H_2O$
$C_{17}H_{21}O_2Br$. Ber. C = 60,53%; H = 6,23%; Br = 23,72%
Gef. I. Br = 23,54%
II. Br = 23,58%
III. C = 59,93%; H = 6,39%
IV. C = 60,29%; H = 6,15%

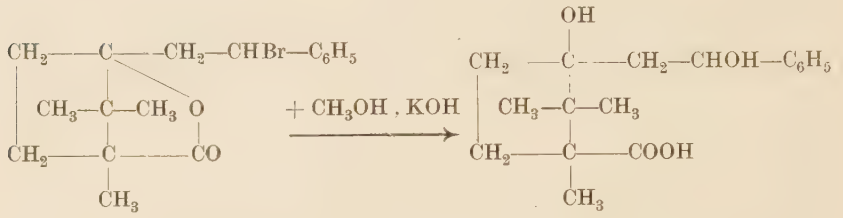
Vergleich des δ-Lactons der α-Brom-α-Phenyl-β-oxy-camphan-1-carbonsäure mit dem γ-Lacton der α-Brom-α-Phenyl-3-oxy-camphan-1-carbonsäure.

| Substanz | Smp. | Löslichkeit in | | | | | | Verhalten | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Alkohol | Äther | Benzol | Benzin | Soda | NaOH | NaHg | MgO | KOH |
| δ-Lacton[1]) | 139° | l. l. | l. l. | l. l. | l. l. | l. E. | l. E. | entsteht Benzyliden-campholsäure | bildet leicht ein Mg-Salz d. kurzes Kochen | keine Reaktion |
| γ-Lacton[1]) | 206° | s. l. | s. l. | l. l. | s. l. | s. l. E. | s. l. E. | entsteht Benzyliden-campholsäure | bildet durch kurzes Kochen kein Mg-Salz | entsteht eine bromfreie Säure |

NB. l. l. = leicht löslich. s. l. = schwer löslich.
l. E. = beim Erwärmen löslich. s. l. E. = schwer löslich beim Erwärmen.

[1]) Der Einfachheit wegen sind die beiden im Vorhergehenden beschriebenen Lactone hier bloss als γ und δ-Lacton bezeichnet.

2. α-Phenyl-α-oxy-3-oxy-camphan-1-carbonsäure.




3 gr unkristallisiertes γ-Lacton der α-Brom-α-Phenyl-3-oxy-camphan-1-carbonsäure wurden in Alkohol gelöst und unter Rückfluss während 3 Stunden mit 10 cm³ methylalkoholischem Kali (2 : 1) gekocht. Ausgeschiedens Bromkalium wurde durch Wasser in Lösung gebracht, und hierauf der Alkohol zur Hälfte verjagt. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure bildeten sich Öltropfen, welche nach dem Erkalten und nach tüchtigem Schütteln mit Wasser als halb festes, halb öliges Produkt in Äther aufgenommen wurden. Nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers blieb eine leicht schmierige Kristallmasse zurück, die nach mehrstündigem Stehen im Vacuum Exsiccator, aus Benzol in Form kleiner, farbloser Kristalle sich abschied. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert erhielt man einen Körper vom Smp. 188°, der in den gebräuchlichen organischen Solventien löslich ist, ebenfalls in Soda und Natronlauge. Er ist bromfrei und reagiert mit 4-prozentiger Kaliumpermanganatlösung nicht. Ausbeute: 2,5 gr = 58% der Theorie.

Wird unreines, noch überschüssiges Brom enthaltendes Ausgangsmaterial angewandt, so gelingt der Versuch nicht.

Analyse:

0,1666 gr Substanz gaben 0,4261 gr $CO_2$ und 0,1206 gr $H_2O$

$C_{17}H_{24}O_4$ Ber. C = 69,82%; H = 8,21%

Gef. C = 69.78%; H = 8,08%

3. Versuche zur Veresterung von γ-Lacton der α-Brom--α-Phenyl-3-oxy-camphan-1-carbonsäure.

a) Mit Salzsäure.

2 gr umkristallisiertes γ-Lacton der α-Brom-α-Phenyl-3-oxy-camphan-1-carbonsäure wurden in 50 cm³ abs. Alkohol auf-

genommen und während zweier Tage unter Kühlung gasförmige Salzsäure eingeleitet. Nach dem Ausgiessen auf Eis wurde der flockige Niederschlag gut ausgewaschen und liess sich durch Umkristallisieren aus Alkohol in Form schöner Nädelchen vom Smp. 206° als unverändertes Lacton wieder zurückgewinnen.

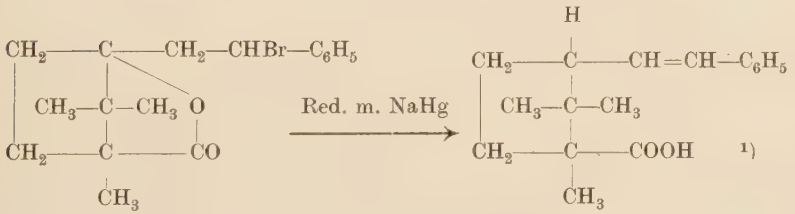
b) Mit Schwefelsäure.

2 gr umkristallisiertes $\gamma$-Lacton der $\alpha$-Brom-$\alpha$-Phenyl-3-oxy-camphan-1-carbonsäure wurden in 80 cm³ abs. Alkohol gelöst und unter Rückfluss und Chlorcalciumverschluss mit 3 gr reiner Schwefelsäure während 24 Stunden gekocht. Man goss auf Eis, kristallisierte den entstandenen Niederschlag aus Alkohol um und erhielt auch so wieder alles Lacton unverändert zurück.

## 4. Benzylidencampholsäure

entstanden durch

Reduktion des $\gamma$-Lactons der $\alpha$-Brom-$\alpha$-Phenyl-3-oxy--camphan-1-carbonsäure.




1)

4 gr umkristallisiertes $\gamma$-Lacton der $\alpha$-Brom-$\alpha$-Phenyl-3-oxy--camphan-1-carbonsäure wurden in Alkohol gelöst; ohne Rücksicht auf dabei sich wiederausscheidende Kristalle wurde Wasser zugegeben und unter ständigem Rühren mit im ganzen 200 gr Natriumamalgam genau in der gleichen Weise wie beim $\delta$-Lacton der $\alpha$-Brom-$\alpha$-Phenyl-$\beta$-oxy-camphan-1-carbonsäure reduziert.

Der einzige Unterschied bestand darin, dass durch Fällen mit verd. Schwefelsäure die entstandene klebrige Masse nach mehrmaligem Waschen und längerm Stehen fest wurde und sich

[1]) Zwischenprodukte siehe theoretischer Teil.

direkt aus verdünntem Eisessig kristallisieren liess. Smp. 120°. Zweimaliges Umkristallisieren ergab einen Smp. von 123°. Ausbeute: 1,0 gr = 33% der Theorie.

Der Körper ist in den gebräuchlichen organischen Solventien löslich, auch in warmer verd. Soda und Natronlauge. 4-prozentige Kaliumpermanganatlösung wird sofort entfärbt; ebenfalls tritt beim Behandeln mit Kaliumpermanganat intensiver Geruch nach Benzaldehyd auf. Ein Mischschmelzpunkt mit Benzylidencampholsäure zeigte keine Depression.

Analyse:

0,1990 gr Substanz gaben 0,5759 gr $CO_2$ und 0,1541 gr $H_2O$

$C_{17}H_{22}O_2$ Ber. C = 79,01%; H = 8,59%
Gef. C = 78,96%; H = 8,67%

## 5. Einwirkung von Magnesiumoxyd auf γ-Lacton der α-Brom-α-Phenyl-3-oxy-camphan-1-carbonsäure.

Kurzes Kochen des Lactons mit Magnesiumoxyd und viel Wasser auf Wasserbadtemperatur übt keinen Einfluss aus, während durch langes Kochen über freier Flamme ein bromfreies Produkt entsteht.

### a) Kurzes Kochen auf Wasserbadtemperatur.

2 gr umkristallisiertes γ-Lacton der α-Brom-α-Phenyl-3-oxy-camphan-1-carbonsäure wurden mit 3 gr Magnesiumoxyd zerrieben und mit ½ Liter Wasser während kurzer Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Heiss filtriert und eingedampft, enthielt der Rückstand nur etwas Magnesiumoxyd, das beim Erwärmen in Lösung gegangen war. Ein organisches Magnesiumsalz war nicht entstanden.

### b) Längeres Kochen über freier Flamme.

2 gr umkristallisiertes γ-Lacton der α-Brom-α-Phenyl-3-oxy-camphan-1-carbonsäure wurde mit 3 gr Magnesiumoxyd zerrieben und mit ½ Liter dest. Wasser während 6 Stunden im Babotrichter erhitzt. Es wurde filtriert und stark eingeengt, dann schieden sich beim Erkalten Kristalle aus, die sich aus

verd. Alkohol in Form schöner Nädelchen umkristallisieren liessen. Smp. 135°. Der Körper verbrennt auf Platinblech ohne Rückstand, ist also kein organisches Salz. Reines, dreimal umkristallisiertes Produkt ist vollständig bromfrei. Es ist in den gebräuchlichen organischen Solventien löslich, ebenso in Soda und Natronlauge.

Analyse:

0,1226 gr Substanz gaben 0,2757 gr $CO_2$ und 0,0769 gr $H_2O$

C = 61,35% H = 7,01%.

---

Vorliegende Arbeit wurde in den „Helvetica Chimica Acta“ veröffentlicht: Helv. Ch. A., VI, S. 259 und Helv. Ch. A., VI, S. 435.

## Zusammenstellung der Resultate.

1. Darstellung von Benzalcampher mit Natriumamid.
2. Die Darstellung von Benzylidencampholsäure aus Benzalcampher nach *A. Blechschmidt* wurde genau nachgeprüft und einige praktische Ergänzungen ermittelt.
3. Partialsynthese von Benzalcampher aus dem Chlorid der Benzylidencampholsäure.
4. Eine Partialsynthese von Benzylcampher aus dem Chlorid der Dihydrobenzylidencampholsäure erwies sich als nicht durchführbar.
5. α-Brombenzylcampholsäure.
6. Durch Einwirkung von alkoholischen Kali auf α-Brombenzylcampholsäure entstand Benzylidencampholsäure.
7. Darstellung von Dibrombenzylcampholsäure durch „direkte" Bromierung der Benzylidencampholsäure.
8. Nomenklatur, Untersuchung und Analysierung des δ-Lactons der α-Brom-αPhenyl-β-oxy-camphan-1-carbonsäure und weitere Darstellung desselben aus Dibrombenzylcampholsäure mit Natriumalkoholat.
9. δ-Lacton der α-Brom-α-Phenyl-β-oxy-camphan-1-carbonsäure mit Natriumamalgam reduziert, liefert Benzylidencampholsäure.
10. Magnesiumsalz des δ-Lactons der α-Brom-α-Phenyl-β-oxy-camphan-1-carbonsäure.
11. δ-Lacton der α-oxy-α-Phenyl-β-oxy-camphan-1-carbonsäure.
12. γ-Lacton der α-Brom-α-Phenyl-3-oxy-camphan-1-carbonsäure.
13. α-Phenyl-α-oxy-3-oxy-camphan-1-carbonsäure.
14. γ-Lacton der α-Brom-α-Phenyl-3-oxy-camphan-1-carbonsäure mit Natriumamalgam reduziert liefert ebenfalls Benzylidencampholsäure.
15. γ-Lacton der α-Brom-α-Phenyl-3-oxy-camphan-1-carbonsäure mit Magnesiumoxyd längere Zeit erhitzt, liefert eine organische Säure vom Smp. 135°.

# Curriculum vitae.

Am 13. Juni 1893 wurde ich, August Sulger geboren als Sohn des Dr. August Sulger, Advokat und Notar und seiner Gattin Adele geb. Burckhardt, beide von Basel. Ich besuchte die Primarschule, das untere Gymnasium und die obere Realschule zu Basel und bestand im Herbst 1913 an letztgenannter Anstalt die Maturität.

Seit Dezember 1913 bin ich an hiesiger Universität immatrikuliert. Längerer Militärdienst von im ganzen über 800 Diensttagen in den beiden ersten Semestern und während der Grenzbesetzung 1914 bis 1918 verhinderte einen geregelten Studiengang. Ich arbeitete zuerst in der Anstalt für anorganische Chemie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. F. Fichter, und hierauf in der Anstalt für organische Chemie unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe. Im Juli 1918 bestand ich das anorganische, im März 1920 das organisch-chemische Vorexamen. Vorliegende Arbeit begann ich unter Leitung von Herrn Prof. Rupe im März 1921 und konnte sie im November 1922 abschliessen. Wegen Unfall musste sie während dreier Monate unterbrochen werden.

Ich besuchte die Vorlesungen und Praktika folgender Professoren und Dozenten: A. L. Bernoulli, Egli, Fichter, Hagenbach, Kreis, Rintelen, Ruggli, Rupe, Senn, Veillon, Zickendraht, Zschokke.

Allen diesen Herren danke ich für ihre Anregungen, im besonderen meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Rupe für seine liebevolle Hilfe und seine bewährten Ratschläge bei der Ausarbeitung meiner Dissertation.